


**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**  
----------

**Phạm Tùng Sơn**

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU SIÊU AXIT  
TRÊN CƠ SỞ ZIRCONY OXIT SUNPHAT HÓA  
BIẾN TÍNH BẰNG KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP  
ĐỂ CHUYỂN HÓA CELLULOSE  
THÀNH NHIÊN LIỆU SINH HỌC FURFURAL**

**Chuyên ngành: Hóa dầu**  
**Mã số: 9520301.02**

**DỰ THẢO TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC**

**Hà Nội - 2020**

Người hướng dẫn khoa học:

**1. GS.TS. Lê Thanh Sơn**

**2. PGS.TS. Vũ Anh Tuấn**

Phản biện:

Phản biện:

Phản biện:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án Tiến sĩ cấp cơ sở họp tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên- ĐHQGHN

Vào hồi      giờ      ngày      tháng      năm 2020

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam

- Trung tâm Thông tin – Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

## MỞ ĐẦU

### 1. Tính cấp thiết của luận án

Ngày nay, cùng với sự phát triển kinh tế, nhu cầu sử dụng năng lượng ngày càng tăng. Vì vậy, việc nghiên cứu sử dụng các nguồn năng lượng có thể tái tạo, thân thiện với môi trường là cấp bách và cần thiết. Khác với các nguồn năng lượng tái tạo như năng lượng mặt trời, gió, hay thủy điện, sinh khối (biomass) là nguồn nguyên liệu carbon giá thành thấp, có thể sử dụng trực tiếp, hoặc chuyển đổi thành các sản phẩm năng lượng khác như nhiên liệu sinh học (biofuel). Hiện nay, nhiên liệu sinh học (NLSH) thế hệ thứ nhất đi từ tinh bột và cây thực phẩm được khuyến cáo ít dùng do ảnh hưởng đến an ninh lương thực. Do đó, thế hệ nhiên liệu sinh học thứ hai đi từ lignocellulose, phụ phẩm được thải ra từ các ngành lâm nghiệp, nông nghiệp, công nghiệp giấy và thậm chí từ những hợp chất gây ra ô nhiễm môi trường đang được đặc biệt quan tâm nghiên cứu. Sử dụng sinh khối lignocellulose có thể tạo ra phụ gia mới cho xăng như hợp chất 2,5-dimethylfuran (DMF) hay xăng sinh học (theo chuỗi phản ứng: Cellulose-glucose (fructose)-5 hydroxymethylfurfuran (5-HMF)-2,5-dimethylfuran (DMF), hay phản ứng adol hóa tạo  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ . 5-HMF là một trong những mắt xích quan trọng trong chuỗi chuyển hóa để hình thành xăng sinh học, diesel sinh học. Không những thế, các nghiên cứu gần đây còn cho thấy 5-HMF còn có thể làm tiền chất để tổng hợp nên các vật liệu khác có nhiều ứng dụng trong đời sống như: axit levulinic (tiền chất trong hóa dược, làm phụ gia), axit 2,5-furandicarboxylic (FDA: polymer sinh học),... 5-HMF đã được các nhà hóa học tìm ra từ thế kỉ 19, tuy nhiên hiệu suất và độ chọn lọc của sản phẩm 5-HMF còn rất thấp. Xu hướng mới hiện nay là sử dụng các hệ xúc tác axit dị thể do chúng có những ưu điểm như có khả năng thu hồi, tái sử dụng, thân thiện môi trường hơn đồng thời có thể đạt hiệu suất cao đặc biệt là độ chọn lọc sản phẩm. Quá trình chuyển hóa cellulose thành 5-HMF bao gồm ba giai đoạn chính:

- Thủy phân cellulose thành glucose với xúc tác là các tâm axit Bronsted;
- Đồng phân hóa glucose thành fructose với sự hiện diện của các tâm axit Lewis;
- Đề hydrat hóa fructose thành 5-HMF được thực hiện bởi các xúc tác là các tâm axit Bronsted.

Như vậy, để chuyển hóa cellulose thành 5-HMF cần cả hai loại

tâm axit là axit Bronsted và axit Lewis. Hiện nay các hệ xúc tác axit rắn được sử dụng như hệ xúc tác heteropoly axit ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ), zirconium tungstate, zirconium phosphate, zirconium oxide sunfonat hóa, hay các hệ xúc tác axit rắn như zeolit (HZSM-5), mordenit, beta, ...). Theo các tài liệu công bố, hiệu suất tạo 5-HMF từ cellulose phụ thuộc rất nhiều vào cường độ và lượng tâm axit Bronsted, Lewis của từng hệ, đặc biệt là axit Lewis có ảnh hưởng rất lớn, quyết định đến độ chọn lọc của sản phẩm mong muốn. Trong luận án này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp các hệ xúc tác axit rắn mới như Zr-SBA-15 sunfat hóa, các vật liệu mao quản trung bình SBA-15, MCM-41 chứa nhôm, được tổng hợp trực tiếp hoặc gián tiếp (sử dụng phương pháp cấy nguyên tử) và đánh giá độ chuyên hóa, độ chọn lọc 5-HMF từ nguyên liệu cellulose ban đầu.

Nội dung luận án bao gồm:

Phần 1. Tổng quan tình hình nghiên cứu chuyển hóa biomass, cellulose thành 5-HMF, một sản phẩm trung gian để tổng hợp dung môi và nhiên liệu sinh học.

Phần 2. Thực nghiệm: Quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác axit rắn ứng dụng trong chuyển hóa cellulose thành 5-HMF. Các phương pháp phân tích thành phần hóa học, tính chất hóa lý của vật liệu cũng như phân tích sản phẩm phản ứng sử dụng phương pháp GC-MS.

Phần 3. Kết quả và thảo luận:

- Tổng hợp vật liệu xúc tác bằng phương pháp trực tiếp và gián tiếp.

- Đặc trưng cấu trúc, hình thái học, tính chất axit của vật liệu được nghiên cứu bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như khử hấp phụ  $NH_3$ , hấp phụ pyridine (xác định tâm B và L), phổ cộng hưởng từ hạt nhân Si-NMR và Al-NMR để xác định Al trong và ngoài mạng.

- Đánh giá hoạt tính, độ chọn lọc sản phẩm 5-HMF trong phản ứng chuyển hóa xúc tác cellulose của các hệ xúc tác tổng hợp được (Zr-MCM-41 sunfonat hóa, Al-MCM-41 và Al/SBA-15) đồng thời đề xuất con đường phản ứng dựa trên sản phẩm trung gian được hình thành trong quá trình phản ứng.

Phần 4. Kết luận và đóng góp mới của luận án

- Phần này trình bày những thành công trong việc tổng hợp axit rắn mới có cấu trúc nano trên cơ sở vật liệu mao quản trung bình: Zr-MCM-41 sunfonat hóa, Al-MCM-41 và Al/SBA-15 và đánh giá hoạt tính, độ chọn lọc 5-HMF trong phản ứng chuyển hóa cellulose.

Ở đây, ảnh hưởng của cấu trúc, tính chất axit đến độ chuyển hóa và độ chọn lọc sản phẩm được phân tích đánh giá và thảo luận, con đường phản ứng được đề xuất.

## **2. Những điểm mới của luận án**

- Đã tối ưu được tâm axit B và L (lượng tâm và cường độ tâm) trong xúc tác Al/SBA-15 và Al-MCM-41 thông qua việc thay đổi hàm lượng Al đưa vào khung mạng để đạt hiệu suất tạo 5-HMF cao nhất.

- Đã nghiên cứu một cách hệ thống và toàn diện ảnh hưởng của độ axit: lượng tâm axit B và L, tỷ lệ L/B, cũng như tỷ lệ tâm axit mạnh/trung bình đến độ chuyển hóa cellulose và độ chọn lọc 5-HMF. Đã chứng minh được hai yếu tố tỷ lệ L/B và tỷ lệ tâm axit mạnh/trung bình có tính chất quyết định đến độ chọn lọc và hiệu suất sản phẩm 5-HMF. Đồng thời đã chứng minh được xúc tác có tổng hàm lượng tâm axit lớn không làm tăng độ chọn lọc 5-HMF mà còn làm giảm độ chọn lọc khi tăng hàm lượng tâm B+L. Từ những kết quả này giúp ta định hướng trong việc tối ưu và thiết kế hệ xúc tác axit rắn để đạt hiệu quả cao trong chuyển hóa cellulose thành 5-HMF.

## **3. Bố cục luận án**

Luận án bao gồm 154 trang, 66 hình vẽ, 25 bảng biểu và 174 tài liệu tham khảo. Bố cục luận án gồm các phần chính như sau:

Mở đầu,

Chương 1. Tổng quan,

Chương 2. Thực nghiệm ,

Chương 3. Kết quả và thảo luận,

Kết luận,

Những đóng góp mới của luận án.

### **Chương 1. TỔNG QUAN**

Chương 1 được trình bày trong 37 trang, trong đó giới thiệu chung về cellulose là đối tượng nghiên cứu chính của luận án. Đánh giá và phân tích các xúc đã sử dụng trong các công trình nghiên cứu trước đây đang sử dụng để chuyển hóa cellulose thành 5-HMF. Nội dung trong phần này cũng đã tổng quan phân tích được các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chuyển hóa đó là tỷ lệ L/B, nhiệt độ, lượng xúc tác sử dụng và hàm lượng nước. Ngoài ra, các phương pháp cơ bản để tổng hợp các chất nền SBA-15, MCM-41 cũng được trình

bày, trong đó, 2 phương pháp tổng hợp chính được phân tích và lựa chọn sử dụng trong luận án là: phương pháp sol-gel và phương pháp "atom-planting method" tạm dịch là phương pháp cấy nguyên tử.

## Chương 2. THỰC NGHIỆM

Chương 2 được trình bày trong 15 trang bao gồm:

### 2.1. Hóa chất

### 2.2. Quy trình thực nghiệm

- Tổng hợp hai hệ xúc tác chính trên nền SBA-15 và MCM-41 cụ thể:

- Áp dụng phương pháp "cấy nguyên tử" để tổng hợp xúc tác Al/SBA-15 với hàm lượng Al thay đổi từ 5 - 15% (%khối lượng).

- Áp dụng phương pháp sol-gel để tổng hợp xúc tác SBA-15, SZr-SBA-15, MCM-41, SZr-MCM-41 và Al-MCM-41 trong đó hàm lượng Zr và Al thay đổi để tìm ra xúc tác tối ưu hóa cho quá trình.

### 2.3. Phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu

- Đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp vật lý hiện đại, sử dụng các thiết bị ở Việt nam và Hàn Quốc: XRD, TEM, HR-TEM, BET, FT-IR, XPS, SEM, EDX-Mapping, NMR, pyridine-FTIR, NH<sub>3</sub>-TPD.

### 2.4. Đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu

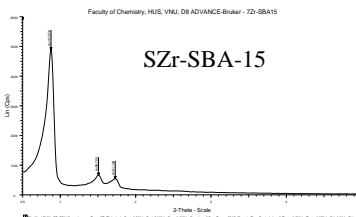
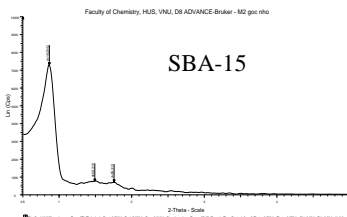
- Nghiên cứu chuyển hóa cellulose thành 5-HMF và các điều kiện ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác

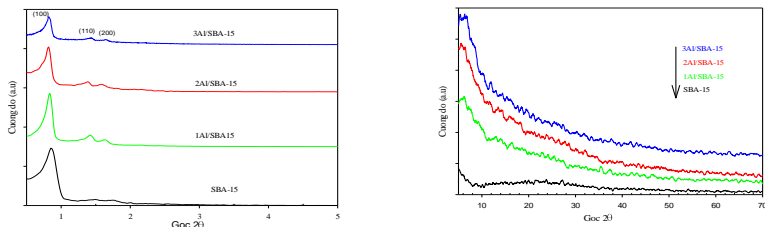
- Phương pháp phân tích sản phẩm hữu cơ: HPLC, GS/MS

## Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chương 3 được trình bày trong 63 trang bao gồm:

### 3.1. Kết quả nghiên cứu đặc trưng vật liệu mao quản trung bình SBA-15, SZr-SBA-15 và Al/SBA-15





**Hình 3.1.** *Giản đồ XRD vật liệu SBA-15, SZr-SBA-15 và Al-SBA-15*

Giản đồ nhiễu xạ XRD của SBA-15, SZr-SBA-15 và Al/SBA-15 đều xuất hiện các pic ở  $2\theta \sim 0,85^\circ$ ;  $1,5^\circ$  và  $1,8^\circ$  tương ứng với mặt phản xạ (100), (110) và (200) đặc trưng cho cấu trúc lục lăng 2D hexagonal  $p6mm$  đối xứng của vật liệu mao quản trung bình SBA-15. Giản đồ XRD góc lớn của Al/SBA-15 không thấy xuất hiện pic của Al. Điều này có thể do hầu như tất cả Al đã được tích hợp vào khung mạng SBA-15, do đó pha  $Al_2O_3$  không được phát hiện.

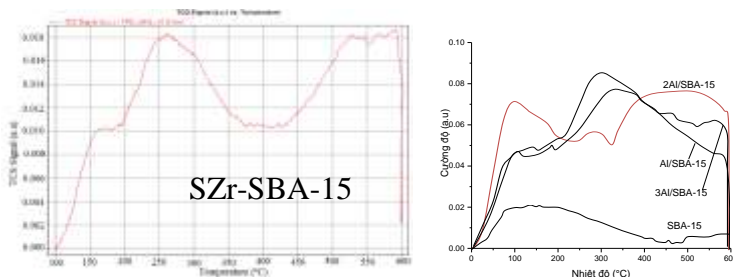
### **Kết quả BET**

*Bảng 3.1. Kết quả đo BET của các xúc tác tổng hợp được*

Mẫu	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{micro}$ ( $m^2/g$ )	$V_{pore}$ ( $cm^3/g$ )	$D_{BJH}$ (nm)	$W_t$ (nm) $W = a_0 - D_{BJH}$
SBA-15	668	182	0,70	5,50	5,51
1Al/SBA-15	443	127	0,55	5,54	5,90
2Al/SBA-15	309	87	0,44	5,76	5,93
3Al/SBA-15	143	43	0,19	5,80	6,04
SZr-SBA-15	898		1,14	6,50	

Đường hấp phụ-khử hấp phụ  $N_2$  của các mẫu xúc tác đều xuất hiện vòng trễ dạng IV đặc trưng cho sự có mặt của loại mao quản trung bình. Diện tích bề mặt (BET) của vật liệu Al/SBA-15 giảm so với mẫu SBA-15 là do sự phân tán của Al lên chất mang SBA-15. Mẫu SZr-SBA-15 có diện tích tăng hơn so với SBA-15 ban đầu là do sự hình thành các mao quản giữa các hạt nano oxit  $ZrO_2$  trên bề mặt SBA-15. Đường kính mao quản mẫu đều lớn hơn SBA-15 và độ dày thành mao quản tăng lên do sự thế đồng hình  $Al^{3+}$  vào  $Si^{4+}$ .

### **Kết quả phân tích TPD- $NH_3$**



**Hình 3. 2** *Giản đồ TPD-NH<sub>3</sub> của SBA-15, SZr-SBA-15 và Al-SBA-15*

Giản đồ TPD-NH<sub>3</sub> của xúc tác SZr-SBA-15 cho thấy 2 pic riêng biệt, pic nằm trong vùng 150-250°C đặc trưng cho các tâm axit yếu, pic trong vùng 500-550°C đặc trưng cho các tâm axit mạnh. Tâm axit yếu ở đây được cho là do sự thế một phần Zr<sup>4+</sup> vào trong khung mạng Silic tạo thành Si-O-Zr-O-Si-. Tâm axit mạnh là sự tạo thành SO<sub>3</sub>-H khi hoạt hóa xúc tác Zr-SBA-15 với H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Bảng 3.2.** *Lượng NH<sub>3</sub> giải hấp ở các nhiệt độ khác nhau của các mẫu Al/SBA-15*

Mẫu	mmol NH <sub>3</sub> /g xt.			Total
	<200°C	250-300°C	500-550°C	
Si-SBA-15	0,23	-	-	0,23
1Al/SBA-15	0,23	0,22	0,04	0,49
2Al/SBA-15	0,43	0,19	0,56	1,18
3Al/SBA-15	0,14	0,17	0,12	0,43
SZr-SBA-15	-	0,749	0,384	1,133

Trong số các mẫu xAl/SBA-15, mẫu 2Al/SBA-15 có lượng axit mạnh cao nhất (0,56 mmol/g) đồng thời tổng lượng tâm axit cũng cao nhất (1,18 mmol/g). Khi tăng hàm lượng Al vào khung mạng SBA-15, mẫu 3Al/SBA-15 có lượng tâm axit thấp hơn so với 2Al/SBA-15. Điều này có thể được giải thích là do sự hình thành lớp hạt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bao phủ các tâm axit được tạo ra từ trước đó.

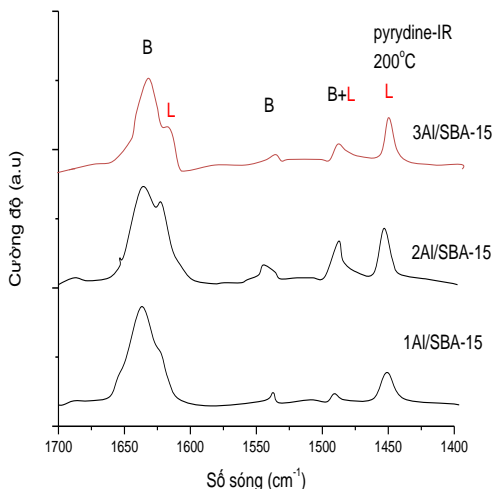


### Phổ Py-FTIR

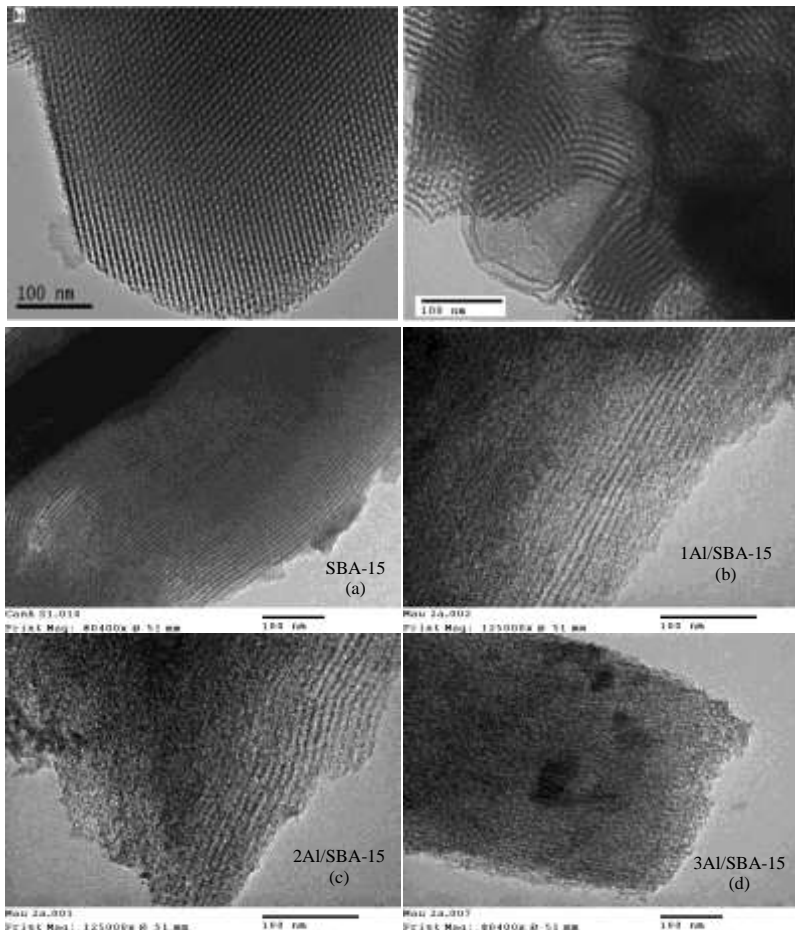
Gián đồ Py-FTIR cho phép xác định lượng tâm axit Lewis thông qua cường độ của pic ở tần số  $1455\text{ cm}^{-1}$  và lượng tâm axit Brønsted ở tần số  $1545\text{ cm}^{-1}$  và  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Tỷ lệ L/B dao động từ 0,97– 2,12.

### Ảnh TEM

Qua ảnh TEM của mẫu SBA-15, SZr-SBA-15 và Al/SBA-15, ta thấy vật liệu tồn tại một hệ thống các mao quản dạng lục lăng 2 chiều. So sánh ảnh TEM giữa 2 mẫu xúc tác SZr-SBA-15 và mẫu SBA-15 nhận thấy, trong mẫu xúc tác được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, các oxit kim loại được đưa vào vật liệu mà không bị thay đổi cấu trúc, các oxit kim loại được phân tán đều vào các thành tường của vật liệu. Phương pháp sol-gel cho độ phân tán oxit Zr trên chất mang đồng đều hơn. Đối với xúc tác Al/SBA-15, khi hàm lượng Al đưa vào lớn dễ gây phá vỡ thành mao quản SBA-15, hiện tượng kết tập các hạt nano oxit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tăng lên đáng kể. Do đó hàm lượng tối ưu của phương pháp này thường <10% về khối lượng đưa vào chất mang.



**Hình 3.3** Phổ IR-Py của xúc tác  $x\text{Al/SBA-15}$  ở  $150\text{-}200^\circ\text{C}$

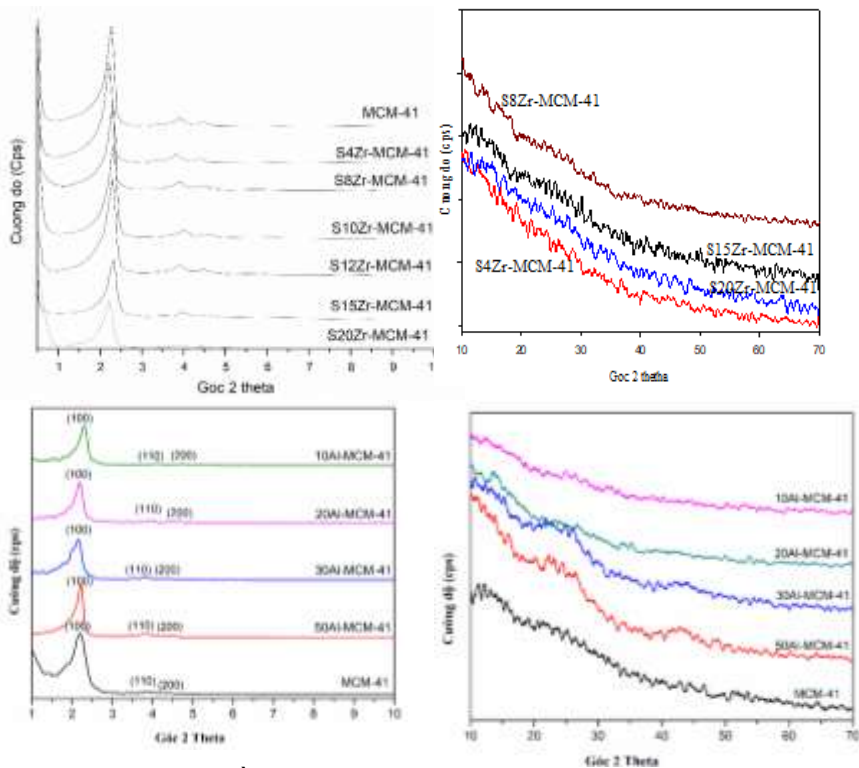


**Hình 3.4.** Ảnh TEM của xúc tác SBA-15, SZr-SBA-15 và Al-SBA-15

### 3.2. Đặc trưng hệ vật liệu mao quản trung bình cấu trúc MCM-41

Giản đồ nhiễu xạ của vật liệu MCM-41 và SZr-MCM-41 hình 3.5 cho thấy 1 pic nhọn ở  $2\theta \sim 2,2^\circ$  đặc trưng cho mặt phản xạ (100) ( $d_{100} \approx 41,946 \text{ \AA}$ ). Pic đặc trưng của vật liệu này có cường độ lớn, nhọn chứng tỏ vật liệu tổng hợp được có độ tinh thể cao và rất trật tự. Có 2 pic cường độ nhỏ xuất hiện ở vùng  $2\theta \sim 3,7^\circ$  và  $4,4^\circ$  đặc trưng cho mặt phản xạ (110) ( $d_{110} \approx 23,121 \text{ \AA}$ ) và (200) ( $d_{200} \approx 20,85 \text{ \AA}$ ). Các phản xạ này đặc trưng cho cấu trúc hexagonal của MCM-41.

Theo kết quả EDX hàm lượng Zr trong xúc tác đều lớn hơn giới hạn phát hiện của phép đo XRD tuy nhiên trên giản đồ XRD góc lớn hình 3.5 không thấy xuất hiện các pic của  $ZrSiO_4$  hoặc  $ZrO_2$ . Giải thích điều này theo là do Zr đã thể đồng hình một phần trong cấu trúc MCM-41 dẫn đến thông số mạng cơ sở  $a_0$  tăng lên.

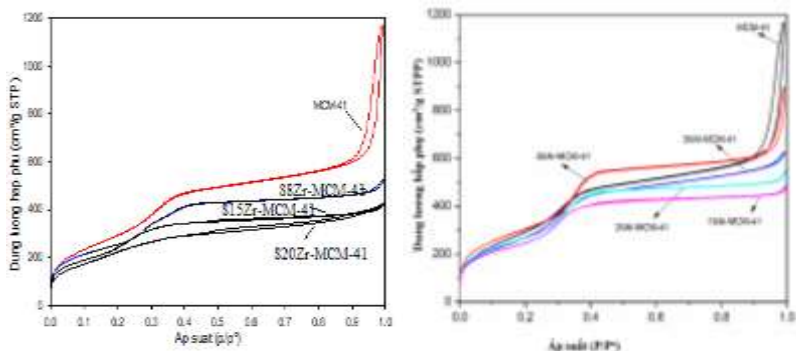


**Hình 3.5.** Giản đồ XRD vật liệu MCM-41, SZr-MCM-41 và xAl-MCM-41

### **Kết quả BET**

Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ  $N_2$  ở 77K của MCM-41 và xAl-MCM-41 đều có dạng tip IV đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình có cấu trúc hình trụ. Diện tích bề mặt và đường kính mao quản của MCM-41 lớn ( $1190 m^2$ ,  $D_{BJH} \sim 6nm$ ) và giảm dần khi hàm lượng Al tăng. Đồng thời hằng số  $C_{BET}$  đặc trưng cho ái lực của MCM-41 với chất hấp phụ ( $N_2$ ) cũng giảm dần từ 70 đối với

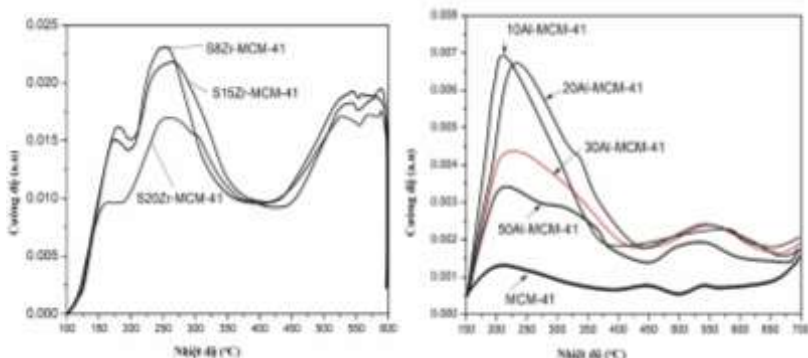
MCM-41 xuống 38 đối với Al-MCM-41 (Si/Al =10) và tương đồng với các kết quả đã báo cáo trước. Đối với xúc tác SZr-MCM-41, diện tích bề mặt của các xúc tác giảm dần khi hàm lượng Zr tăng lên. Điều này là do sự hình thành các hạt nano ZrO<sub>2</sub> đã che phủ một phần mao quản của MCM-41. Tuy nhiên, diện tích bề mặt của mẫu S15Zr-MCM-41 lại có xu hướng tăng so với các mẫu còn lại. Điều này có thể là do sự hình thành thêm các mao quản giữa các hạt nano oxit ZrO<sub>2</sub>. Đường kính mao quản của các xúc tác SZr-MCM-41 nằm trong khoảng 3– 4 nm hoàn toàn tương đồng với kết quả TEM.



**Hình 3.6.** Đường đẳng nhiệt hấp phụ N<sub>2</sub> của MCM-41 và SZr-MCM-41 và xAl-MCM-41

### **Kết quả TPD-NH<sub>3</sub>**

Trên giản đồ giải hấp TPD-NH<sub>3</sub> của các mẫu xúc tác có các pic giải hấp phụ chính gồm: 3 pic trong khoảng T<sub>max</sub> = 170÷200°C tương ứng với các tâm axit yếu, 1 pic trong khoảng T<sub>max</sub> = 250÷300°C tương ứng với các tâm axit trung bình và 1 pic trong khoảng T<sub>max</sub> = 500÷550°C tương ứng với tâm axit mạnh. Khi tăng hàm lượng Al tổng số tâm axit tăng lên. Lượng tâm axit mạnh và trung bình giảm dần theo chiều 10Al-MCM-41>20Al-MCM-41~30Al-MCM-41>50Al-MCM-41>MCM-41. Từ 0,304 mmol NH<sub>3</sub>/g với mẫu 10Al-MCM-41 xuống 0,103 mmol NH<sub>3</sub>/g với mẫu 50Al-MCM-41. Từ phân tích trên cho thấy tỷ lệ Si/Al nằm trong khoảng 20 -30 cho tổng lượng tâm axit lớn, tỷ lệ giữa tâm axit mạnh trên tâm axit trung bình yếu từ 0,3- 0,6 lần.



**Hình 3.7.** Giảm đồ TPD-NH<sub>3</sub> của xúc tác MCM-41 và SZr-MCM-41 và xAl-MCM-41

**Bảng 3.3.** Thông số TPD-NH<sub>3</sub> và Py-FTIR của các mẫu vật liệu

Vật liệu	mmol NH <sub>3</sub> /g xúc tác			Tổng mmol
	<200°C	250-350	450-550	NH <sub>3</sub> /g xúc tác
S8Zr-MCM-41	0,415	0,799	0,593	1,807
S15Zr-MCM-41	0,404	0,986	0,419	1,809
S20Zr-MCM-41	0,385	0,49	0,384	1,259

Vật liệu	μmol Py/g xt.			Tổng
	B	L	L/B	
S-8Zr /MCM-41	85	365	4,3	450
S-15Zr /MCM-41	140	350	2,5	490
S-20Zr /MCM-41	97	300	3,1	397

Từ phân tích Py của xAl/SBA-15 và Al-MCM-41 thấy rằng: tổng lượng mmol Py của xúc tác 1Al/SBA-15 (Al chiếm 5,66%) là 0,077 mmol/g xúc tác, xúc tác 10Al-MCM-41 (Al chiếm 4,2%) là 0,13 mmol/ g xúc tác. So sánh lượng Pyridin hấp phụ trên 1g xúc tác cho thấy, lượng Pyridin hấp phụ của mẫu 10Al-MCM-41 cao gấp 1,7 lần so với mẫu 1Al/SBA-15. Điều này được cho là do phương pháp tổng hợp sol-gel với hàm lượng Al lớn một phần đi vào khung mạng phần còn lại bị co cụm tạo thành lượng lớn các nano oxit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bao phủ bề mặt làm tăng lượng tâm L. Ngược lại đối với phương pháp cấy nguyên tử, nano oxit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phân tán và tồn tại ít hơn so với 10Al-MCM-41 vì vậy lượng tâm L ít hơn.

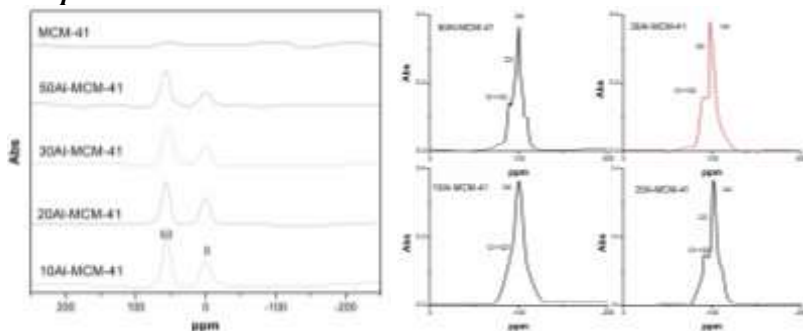
**Bảng 3.4.** Thông số TPD-NH<sub>3</sub> và Py-FTIR của xúc tác Al-MCM-41

Mẫu	mmol NH <sub>3</sub> /g Al-MCM-41			Tổng
	T <sub>max</sub>	T <sub>max</sub>		
	150-300 °C	350 -550 °C		
MCM-41	0,23	-		0,23
10Al-MCM-41	0,507	0,304		0,811
20Al-MCM-41	0,467	0,219		0,686
30Al-MCM-41	0,447	0,157		0,604
50Al-MCM-41	0,324	0,103		0,407

Mẫu	μmol Py/g xt.			Total
	B	L	L/B	
10Al-MCM-41	35,8	95,1	2,65	130,9
20Al-MCM-41	25,7	57,5	2,23	83,2
30Al-MCM-41	23,7	48,5	2,04	72,2
50Al-MCM-41	7,7	25,8	3,35	33,5

**Kết quả NMR**



**Hình 3.8.** Phổ <sup>29</sup>Si-MAS NMR <sup>27</sup>Al-MAS NMR của Al-MCM-41

Như đã thấy ở phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>27</sup>Al-MAS NMR của mẫu MCM-41, ban đầu không xuất hiện các pic ở 0ppm và 53ppm. Khi đưa Al vào khung mạng MCM-41, cường độ pic ở 0ppm và 53ppm đều tăng rõ rệt. Pic ở 53ppm đặc trưng cho Al trong mạng có cấu trúc tứ diện còn pic ở 0ppm đặc trưng cho Al ngoài mạng có cấu trúc bát diện. Từ kết quả đo <sup>27</sup>Al-NMR cho thấy khi hàm lượng Al được đưa vào nhiều (Si/Al thấp), tỷ lệ cường độ pic ở 53ppm/0ppm thấp hơn so với mẫu 50Al-MCM-41 (Si/Al=50). Điều này chứng tỏ rằng, khi đưa hàm lượng Al vào MCM-41 nhiều, Al

ngoài mạng tăng và khi đưa hàm lượng Al thấp, Al ngoài mạng giảm. Al chủ yếu tồn tại trong khung mạng (cấu trúc tứ diện). Khi tăng tỷ lệ Si/Al từ 20 -30, Al chủ yếu phối trí với Si theo dạng Q1 (3Al-1Si) và Q2 (2Al-2Si) và khi tăng tiếp Si/Al =50 thì Al phối trí với Si theo dạng Q3 (1Al-3Si).

### 3.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác trong phản ứng chuyển hóa cellulose thành 5-HMF

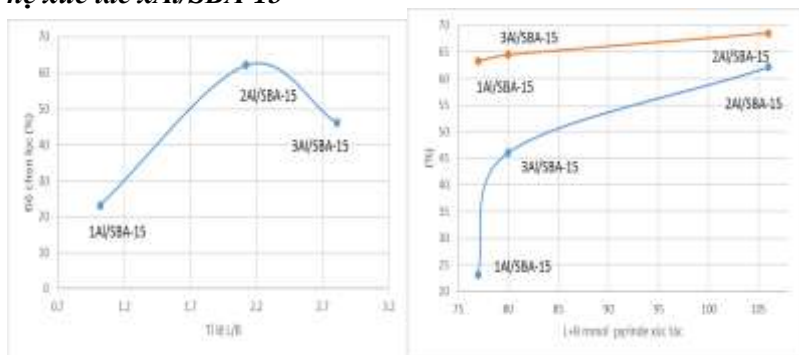
#### 3.3.1. Đánh giá hoạt tính trên hệ xúc tác Al/SBA-15

**Bảng 3.5** Hoạt tính xúc tác trên hệ xAl/SBA-15

Xúc tác	C <sub>5HMF</sub> (ppm)	S (%)	C(%)	Y(%)
1Al/SBA-15	4001,24	23,15	63,27	14,64
2Al/SBA-15	10740	62,14	68,51	42,57
3Al/SBA-15	7956,02	46,03	64,49	29,68
Si-SBA-15	662,6	2,92	40,15	1,17

Đối với hệ xúc tác Al/SBA-15 với hàm lượng Al khác nhau ta nhận thấy, độ chuyển hóa cellulose và độ chọn lọc 5-HMF không tăng tuyến tính khi tăng hàm lượng Al. Mẫu xúc tác 2Al/SBA-15 có độ chuyển hóa 68,51% và độ chọn lọc 62,14% cao nhất.

#### a) Vai trò của tâm axit B và L trong độ chọn lọc 5-HMF trên hệ xúc tác xAl/SBA-15

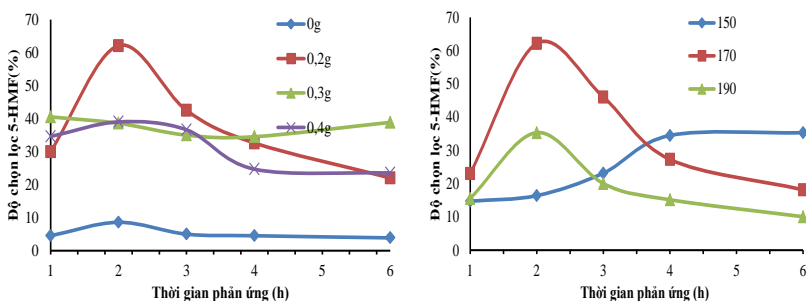


**Hình 3.9.** Mối tương quan giữa Tỷ lệ L/B và L+B trong xúc tác xAl/SBA-15 và độ chọn lọc 5-HMF

Tỷ lệ giữa tâm L và B có vai trò đặc biệt quan trọng đến độ chọn lọc sản phẩm 5-HMF. Xúc tác có tỷ lệ L/B >1 đạt độ chọn lọc cao nhất được lý giải là do khi lượng tâm axit B lớn hơn lượng tâm L tạo thuận lợi cho các phản ứng phụ như dehydrat glucose thành anhydrat glucose và tái hấp thụ nước của 5-HMF tạo axit levulinic

(LA) và axit formic (FA). Đối với mẫu 1Al/SBA-15 (tỷ lệ L/B = 1,02, hình 3.9), lượng Al đưa vào khung mạng, tạo ra nhiều lượng tâm axit B (xem kết quả bảng hấp phụ py-FTIR). Tuy nhiên lượng tâm L lại ít do đó hạn chế quá trình đồng phân hóa tạo thành fructose và dư lượng B nên tạo ra nhiều sản phẩm phụ dẫn đến độ chọn lọc 5-HMF trên xúc tác 1Al/SBA-15 chỉ đạt 23,15%. Đối với mẫu 2Al/SBA-15, hàm lượng  $Al^{3+}$  lên gấp ~2 lần (9,7%) số lượng tâm axit L tăng lên 2 lần và cường độ tâm axit mạnh cũng tăng lên. Điều này được cho là do sự thể đồng hình của  $Al^{3+}$  vào vị trí  $Si^{4+}$  tạo tâm B tăng và lượng Al ngoài mạng (L) nên độ chọn lọc 5-HMF cao nhất (62,14%). Đối với xúc tác 3Al/SBA-15, khi Al được đưa thêm vào lần 3, hàm lượng nhôm tăng thêm nhưng lượng tâm B giảm đi do sự che phủ bề mặt của lượng lớn oxit nano  $Al_2O_3$  tạo thành, lượng tâm L không tăng so với mẫu 2Al/SBA-15 mà còn giảm đi. Kết quả là độ chuyển hóa cellulose và độ chọn lọc 5-HMF giảm. Từ các kết quả thu được cho thấy tỷ lệ L/B nằm trong khoảng 1,9 -2,2 cho độ chọn lọc 5-HMF trên hệ xúc tác xAl/SBA-15 đạt cao nhất (46,03-62,14%).

**b) Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác, thời gian và nhiệt độ đến phản ứng chuyển hóa cellulose thành 5-HMF trên hệ xúc tác xAl/SBA-15**



**Hình 3.10.** Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác và nhiệt độ đến phản ứng chuyển hóa cellulose thành 5-HMF trên hệ xúc tác 2Al/SBA-15

Độ chọn lọc 5-HMF giảm khi kéo dài thời gian phản ứng từ 2h đến 4h có thể là do quá trình tái hấp thụ nước của 5-HMF tạo axit LA và FA. Khi tăng nhiệt độ từ 170°C lên 190°C độ chọn lọc 5-HMF giảm. Điều này có thể giải thích là khi phản ứng xảy ra ở nhiệt độ cao, thuận lợi về mặt nhiệt động học cho phản ứng dehydrat hóa glucose tạo thành anhydroglucose (1,6-anhydro-β-D-glucopyranose

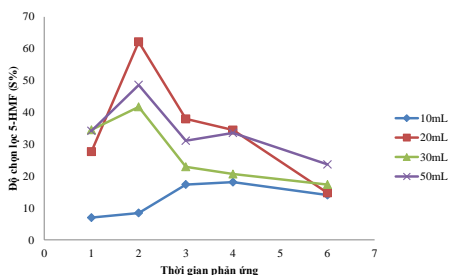


và 1,6-anhydro- $\beta$ -D glucofuranose)

**c) Ảnh hưởng hàm lượng nước**

Hàm lượng nước là 20 mL (tỷ lệ 20g H<sub>2</sub>O/ 2g cellulose) trong 2h phản ứng cho độ chọn lọc 5-HMF cao nhất. Khi lượng nước tăng lên 30 mL và 50mL độ chọn lọc giảm. Điều này có thể lý giải là khi tăng hàm lượng H<sub>2</sub>O tạo điều kiện thuận lợi cho

phản ứng tái hấp thụ nước của 5-HMF tạo thành axit LA và FA xảy ra. Một lý do khác là do việc chuyển hóa glucose thành 5-HMF là quá trình tách nước, nên phản ứng trong môi trường nước rất khó tạo thành sản phẩm.



**Hình 3.11. Ảnh hưởng hàm lượng nước**

**3.3.2. Đánh giá một số điều kiện ảnh hưởng đến độ chuyển hóa cellulose thành 5-HMF trên xúc tác SZr-MCM-41**

**Bảng 3.6. Hiệu suất, độ chọn lọc của xúc tác SZr-MCM-41**

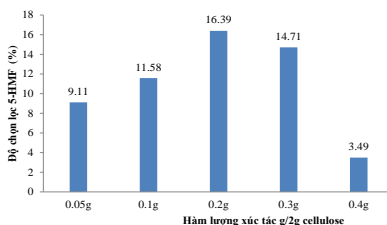
Xúc tác	C (%)	S (%)	Y (%)
S4Zr-MCM-41	63,27	2,99	1,89
S8Zr-MCM-41	64,51	10,60	6,83
S12Zr-MCM-41	69,48	11,37	9,02
S15Zr-MCM-41	70,15	16,39	11,49
S20Zr-MCM-41	68,63	9,39	6,44
15Zr-MCM-41	55,32	2,86	1,58
MCM-41	50,20	2,0	1,04

Tất cả các mẫu SZr-MCM-41 có hàm lượng Zr thay đổi đều có độ chuyển hóa (C%) tương đối cao (63 -70%). Tuy nhiên, độ chọn lọc (S%) cho ra sản phẩm 5-HMF giữa các mẫu SZr-MCM-41 thay đổi đáng kể. Độ chọn lọc tăng dần khi hàm lượng Zr tăng dần tới 15%. Lý giải cho kết quả này dựa vào số liệu đo TPD-NH<sub>3</sub> và FTIR-Py, các kết quả cho thấy mẫu này chứa tổng lượng tâm axit lớn nhất,

đồng thời có tỷ lệ L/B đạt giá trị thấp nhất (~2.5) so với hai mẫu xúc tác S8Zr-MCM-41 và S-20Zr-MCM-41 còn lại (4.2; 3.1 tương ứng).

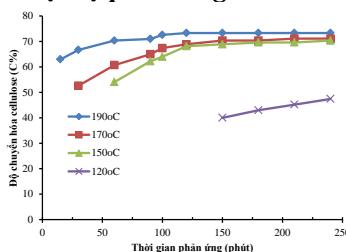
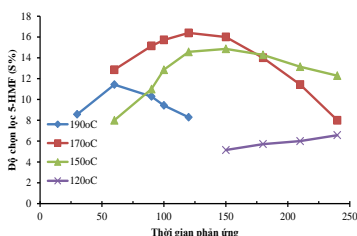
**a) Ảnh hưởng hàm lượng xúc tác**

Khi tăng tiếp hàm lượng xúc tác từ 0,2g -0,4g độ chọn lọc có chiều hướng giảm từ 16,39% về 3,49%. Điều này được cho là khi tăng lượng xúc tác lên quá nhiều gây dư thừa lượng tâm axit, tạo điều kiện thuận lợi cho các phản ứng phụ diễn ra



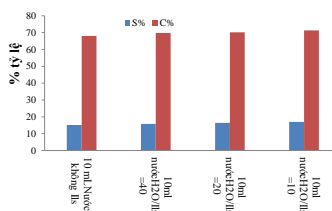
**Hình 3.12.** Ảnh hưởng hàm lượng xúc tác

**b) Ảnh hưởng thời gian và nhiệt độ phản ứng**



**Hình 3.13.** Ảnh hưởng thời gian và nhiệt độ phản ứng đến độ chọn lọc 5-HMF trên hệ xúc tác S15Zr-MCM-41

Ở nhiệt độ phản ứng trong khoảng 150-190°C, độ chuyển hóa và độ chọn lọc đạt tối đa sau 2h phản ứng. Độ chuyển hóa tăng tuyến tính từ 35% ở 120°C lên 70% ở nhiệt độ 190°C. Trong quá trình thủy phân cellulose, các phản ứng thủy phân và tách nước tạo 5-HMF là các phản ứng thu nhiệt, nhiệt độ tăng cao có lợi cho việc tạo ra HMF. Do đó, nhiệt độ và thời gian phản ứng tối ưu lần lượt là 170°C và 2h.



**Hình 3.14.** Ảnh hưởng hàm lượng nước

**c) Ảnh hưởng hàm lượng nước**

Kết quả cho thấy chất lỏng ion 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride có tác dụng làm trương và hòa tan 1 phần cellulose (10% ở

nhệt độ 100°C). Nước và chất lỏng ion có khả năng hòa tan glucose trong hệ xúc tác giúp chuyển hóa nhiều hơn. Khi lượng nước tăng lên 20 mL, nước ảnh hưởng đến phản ứng vì phản ứng từ fructose thành 5-HMF là quá trình khử nước, khi lượng nước quá nhiều, cân bằng chuyển dịch về phản ứng tái hấp thụ nước của 5-HMF tạo thành sản phẩm phụ. Vai trò chính của chất lỏng ion là làm trương cellulose và tạo điều kiện cho quá trình thủy phân diễn ra thông qua các ion H<sup>+</sup> linh động, làm tăng nồng độ axit qua đó tăng hằng số tốc độ của quá trình thủy phân cellulose thành glucose theo phương trình Arrhenius và R. H. Plow.

### 3.3.3. Đánh giá một số điều kiện ảnh hưởng đến độ chuyển hóa cellulose thành 5-HMF trên xúc tác xAl-MCM-41

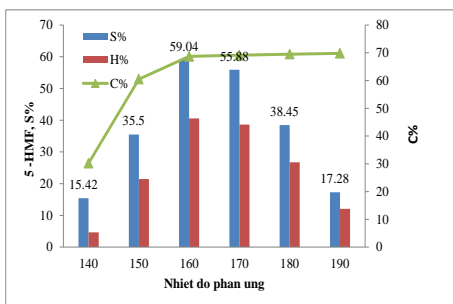
**Bảng 3.7.** Độ chuyển hóa, độ chọn lọc 5-HMF trên hệ xúc tác Al-MCM-41

Xúc tác	C <sub>5HMF</sub> (ppm)	S (%)	C (%)	Y (%)
10Al-MCM-41	4439,175	25,68%	65,3	16,78
20Al-MCM-41	8077,8	46,74%	69,2	32,34
30Al-MCM-41	10204,575	59,04%	68,7	40,56
50Al-MCM-41	2514,60	14,55%	60,1	8,74
MCM-41	345,27	2,00%	50,2	1,04

Độ chọn lọc tăng dần theo thứ tự MCM-41 < 50Al-MCM-41 < 10Al-MCM-41 < 20Al-MCM-41 < 30Al-MCM-41. Tỷ lệ tối ưu trong nghiên cứu này là Si/Al= 30:1. Độ chọn lọc 5-HMF cao đối với 2 xúc tác 20Al-MCM-41 và 30Al-MCM-41 là do tổng lượng tâm axit lớn, tỷ lệ giữa tâm axit mạnh trên tâm axit trung bình từ 0,3- 0,6 lần.

#### a) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Như trong hình 3.15 độ

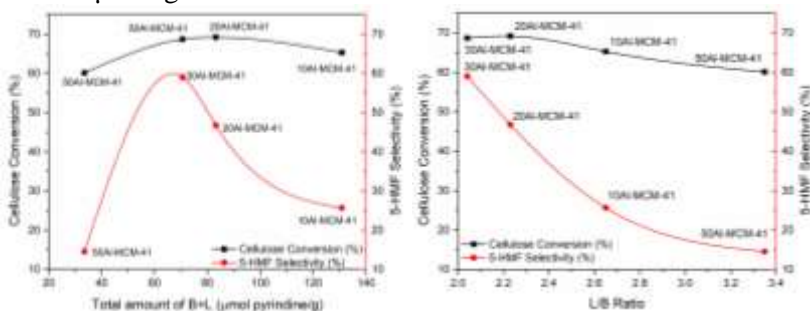


Hình 3.15. Ảnh hưởng nhiệt độ trên hệ xúc tác Al-MCM-41

chuyển hóa cellulose và độ chọn lọc 5-HMF (68,7% và 59,04%) đạt giá trị lớn nhất ở 160°C trong 2 giờ. Khi tăng thêm nhiệt độ phản ứng lên 180 -190°C, độ chuyển hóa cellulose không tăng lên nhiều (70%) trong khi đó sự phân hủy và ngưng tụ 5-HMF thành các hợp chất khác tăng làm giảm độ chọn lọc sản phẩm. Đối với xúc tác xAl/SBA-15 nhiệt độ tối ưu trong nghiên cứu được tìm thấy là 170°C, sự khác nhau trên hai hệ xúc tác xAl/MCM-41 và xAl/SBA-15 có thể do hình dạng kích thước mao quản và diện tích bề mặt của xAl-MCM-41 > xAl/SBA-15.

### b) Ảnh hưởng tỷ lệ L/B

Kết quả hình 3.16 cho thấy tổng lượng tâm axit chỉ ảnh hưởng ở mức độ thấp đối với chuyển hóa cellulose trong khi điều này ảnh hưởng mạnh đến độ chọn lọc 5-HMF của mẫu Al-MCM-41. Trong đó, sự chuyển hóa cellulose của các mẫu Al-MCM-41 đã tăng từ 59% lên 68% với tổng lượng tâm axit tăng từ 33,5  $\mu\text{mol/g}$  xúc tác lên 130  $\mu\text{mol/g}$  xúc tác

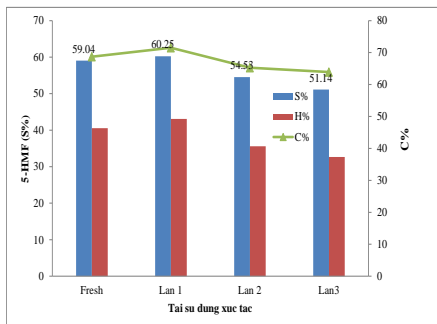


**Hình 3.16.** Ảnh hưởng của B+L và L/B đến độ chọn lọc 5-HMF

Độ chọn lọc 5-HMF của các mẫu Al-MCM-41 lần lượt là 14,55% ở 33,5  $\mu\text{mol/g}$  xúc tác tăng mạnh lên 59% với L+B= 70,6  $\mu\text{mol/g}$  xúc tác. Từ kết quả này, có thể kết luận rằng lượng L+B là điều kiện cần cho quá trình chuyển hóa cellulose thành 5-HMF. Khi lượng L+B nhiều hơn hoặc ít hơn lượng tối ưu thì độ chuyển hóa cellulose và độ chọn lọc 5-HMF của chất xúc tác giảm. Kết quả này hoàn toàn tương đồng với các phân tích của hệ xúc tác xAl/SBA-15.

### c) *Tái sinh xúc tác*

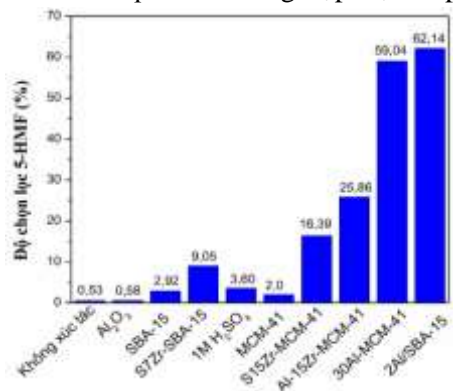
Xúc tác sau khi tái sinh tiếp tục được sử dụng cho quá trình chuyển hóa cellulose theo các điều kiện cố định ở trên. Kết quả cho thấy sau 3 lần tái sử dụng, độ chuyển hóa, độ chọn lọc sản phẩm hầu như không thay đổi nhiều (hình 3.17). Điều này chứng tỏ xúc tác Al-MCM-41 tổng hợp được là loại xúc tác có hiệu quả cao và có khả năng tái sử dụng trong phản ứng chuyển hóa cellulose thành 5-HMF.



**Hình 3.17.** *Tái sinh xúc tác 30Al-MCM-41*

### 3.4. So sánh hoạt tính xúc tác tổng hợp được trong luận án

Kết quả trên giản đồ hình 3.18 cho thấy, khi có mặt các xúc tác là các pha nền như SBA-15; MCM-41 độ chọn lọc 5-HMF rất thấp (<3%). Khi sử dụng xúc tác pha lỏng có tâm B mạnh như H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> độ chọn lọc 5-HMF tăng nhẹ (3,6%). Khi kết hợp xúc tác có 2 loại tâm B và L như S7Zr-SBA-15 độ chuyển hóa tăng gấp 3 lần so với xúc tác chỉ có tâm B mạnh (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Tuy nhiên, trong xúc tác S7Zr-SBA-15 lượng tâm B lớn hơn tâm L do quá trình tổng hợp trực tiếp trong môi trường pH thấp Zr<sup>4+</sup> đi ra ngoài dung dịch và không đi vào mạng SBA-15. Lượng Zr<sup>4+</sup> đo được chỉ đạt 0,62% so với 7% tính toán. Khi Zr<sup>4+</sup> được đưa vào vật liệu mang thông qua quá trình đồng kết tủa trong môi trường pH cao (xúc tác S15Zr-MCM-41) lượng tâm L và B đều tăng lên. Kết quả cho thấy độ chọn lọc tăng từ 9,05% (S7Zr-SBA-15 TT)



**Hình 3.18.** *Độ chọn lọc 5-HMF trên một số mẫu xúc tác tổng hợp*

lên 16,39% (S15Zr-MCM-41). Khi đưa  $Al^{3+}$  vào trong cấu trúc của 15Zr-MCM-41 bằng phương pháp cấy nguyên tử, độ chọn lọc tăng lên 25,86%.

Đối với  $Al_2O_3$  độ chọn lọc 5-HMF đạt 0,58% và độ chuyển hóa đạt 60%. Vật liệu  $Al_2O_3$  có độ chuyển hóa và độ chọn lọc thấp, điều này được giải thích bởi  $Al_2O_3$  chứa các tâm Lewis, không có các tâm axit Brønsted nên các quá trình phản ứng cần các tâm axit Brønsted khó xảy ra, dẫn đến độ chọn lọc thấp.

Bằng cách đưa Al vào trong khung mạng của MCM-41 và SBA-15, đồng thời thông qua sự thay đổi hàm lượng Al, các tâm axit B và L được tối ưu (lượng tâm và cường độ tâm), các xúc tác 30Al-MCM-41 và 2Al-SBA-15 được tổng hợp và cho độ chọn cao nhất, lần lượt là 59,04% và 62,14%.

### ***So sánh hoạt tính xúc tác trong luận án với xúc tác trong các công trình khác***

So sánh hai loại xúc tác Al-SBA-15 và Al-MCM-41 của luận án, kết quả cho thấy độ chuyển hóa và độ chọn lọc của 2 mẫu trong luận án là khá cao và cao hơn một số xúc tác khác đã công bố.

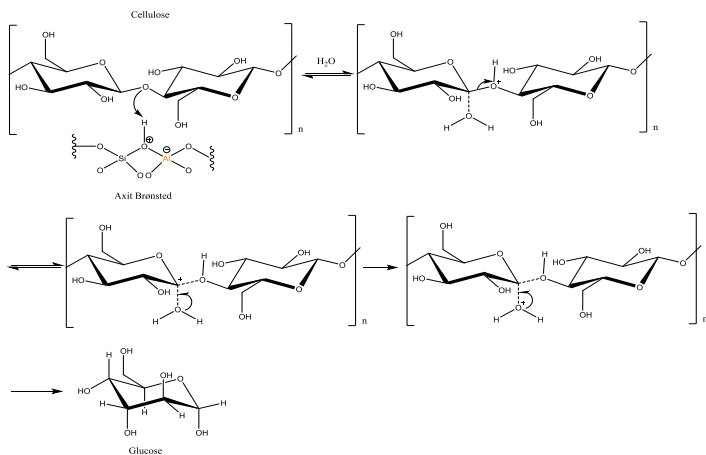
**Bảng 3.8.** *Hoạt tính của một số xúc tác đã công bố trong phản ứng chuyển hóa cellulose thành 5-HMF*

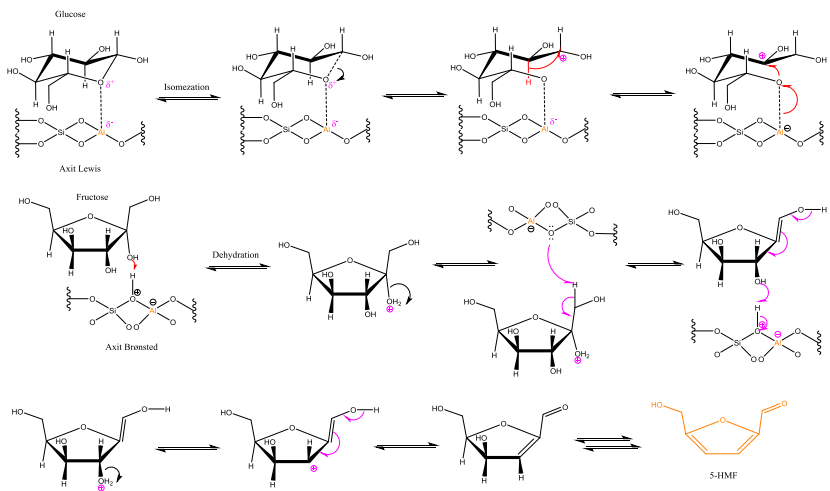
Chất phản ứng	Xúc tác	Điều kiện phản ứng	Độ chuyển hóa	Độ chọn lọc 5-HMF
Cellulose	Bimodal-HZ-5 (0.50 g)	$H_2O$ (10 mL). 190,4h	67	46
Cellulose (40 mg)	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.1 mmol)	THF(3 mL)- $H_2O$ (1 mL)- NaCl 180 (microwave) 0.5 h	69.0	37.0
Cellulose	LPSnP-1	Water/MIBK, 150, 0.33h	-	32
Cellulose	Sn-Mont	Water/THF (NaCl).160.3h	-	39.1
Cellulose	$AlCl_3$ /CPME	Water (NaCl).190.60h	-	42
Cellulose (0.1 g)	$TiO_2$ -N-773 (0.1 g)	$H_2O$ ,250,5phut	53	9
Cellulose	$TiO_2$ -Cl-773	$H_2O$ ,250,5phut	60	13

(0.1 g)	(0.1 g)				
Cellulose	ZrO <sub>2</sub> -N-773	H <sub>2</sub> O,250,5phut	38	6	
(0.1 g)	(0.1 g)				
Cellulose	ZrO <sub>2</sub> -Cl-773	H <sub>2</sub> O,250,5phut	45	8	
(0.1 g)	(0.1 g)				
Cellulose	SO <sub>4</sub> (1.8)-ZrO <sub>2</sub> -773	H <sub>2</sub> O,250,5phut	55	11	
(0.1 g)	(0.1 g)				
Cellulose	Al-MCM-41	H <sub>2</sub> O, 160, 2h	68.7	59.04	
(0.2 g )	Si/Al= 30/1				
Cellulose	Al-MCM-41	H <sub>2</sub> O, 160, 2h	69.2	46.74	
(0.2 g )	Si/Al= 20/1				
Cellulose	2Al-SBA-15	H <sub>2</sub> O, 170, 2h	68.51	62.14	
(0.2 g )					

### 3.5. Con đường chuyển hóa cellulose thành 5-HMF trên một số xúc tác điển hình trong luận án

Kết quả cho thấy xúc tác có chứa nhiều tâm axit mạnh (S-15Zr-MCM-41) trong quá trình chuyển hóa tạo ra nhiều sản phẩm phụ hơn so với các xúc tác chứa nhiều tâm axit trung bình (30Al/MCM-41 và 2Al/SBA-15). Sản phẩm phụ của quá trình là: 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>), 4-oxo-pentanoic axit (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) và 2-butyl- 1,3-Cyclopentanedione (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>).





**Hình 3. 19.** Con đường chuyển hóa cellulose thành 5-HMF trên các hệ xúc tác Al-MCM-41, Al-SBA-15



## KẾT LUẬN

Sau quá trình thực hiện luận án, chúng tôi đã đạt được các kết quả và đưa ra các kết luận như sau:

- Đã tổng hợp thành công hệ xúc tác chứa kim loại Al, Zr trên nền chất mang xốp (SBA-15, MCM-41) bằng phương pháp sol-gel, cấy nguyên tử và phương pháp kết hợp. Từ các kết quả đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như XRD, FTIR, SEM, TEM, BET, EDX, XPS, NMR, TPD-NH<sub>3</sub>, FTIR-Pyridine... đã chứng minh được các ion kim loại Al<sup>3+</sup> và Zr<sup>4+</sup> thể đồng hình một phần vào khung mạng Si<sup>4+</sup>, phần còn lại tạo thành các oxit nano-cluster kích thước siêu nhỏ tồn tại trên các mao quản cấu trúc SBA-15, MCM-41. Quá trình đưa thêm các ion kim loại Al<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup> đã làm thay đổi tính axit của vật liệu, số lượng tâm axit trung bình và axit mạnh được bổ sung và cao hơn nhiều so với chất mang ban đầu khi sử dụng Al<sup>3+</sup> so với Zr<sup>4+</sup>.

- Nghiên cứu khảo sát đánh giá hoạt tính của các hệ xúc tác chứa Al, Zr trên chất mang xốp SBA-15, MCM-41 có mao quản khác nhau cho thấy:

Các xúc tác đều có hiệu quả cao trong quá trình chuyển hóa cellulose (độ chuyển hóa đạt 50 -70%), tuy nhiên độ chọn lọc sản phẩm 5-HMF thay đổi rất lớn (từ 2- 62%) tùy các xúc tác khác nhau.

Xúc tác SZr-MCM-41 cho độ chuyển hóa cellulose cao hơn so với xúc tác xAl/SBA-15 và xAl-MCM-41, tuy nhiên độ chọn lọc 5-HMF lại thấp hơn so với hai hệ xúc tác còn lại.

Các xúc tác xAl/SBA-15 và xAl-MCM-41 cho độ chuyển hóa cellulose gần tương đương nhau khi thay đổi hàm lượng Al trong xúc tác nhưng độ chọn lọc lại phụ thuộc nhiều vào lượng Al trong vật liệu. Các kết quả của luận án cũng đã chứng minh phản ứng chuyển hóa cellulose thành 5-HMF phụ thuộc nhiều vào điều kiện nhiệt độ, hàm lượng xúc tác và lượng tâm axit mạnh, trung bình. Điều kiện phản ứng tối ưu được xác định trong luận án này là: nhiệt độ phản ứng 170°C, thời gian phản ứng 2h, lượng xúc tác/cellulose 0,2g/2g và hàm lượng nước nằm trong khoảng 10 -20 mL.

- Đã chứng minh được độ chọn lọc 5-HMF trong phản ứng chuyển hóa cellulose trên các hệ xúc tác xAl/SBA-15 và xAl-MCM-41 phụ thuộc nhiều vào tỷ lệ L/B và tỷ lệ tâm axit mạnh/axit trung bình-yếu. Kết quả chỉ ra rằng khi tỷ lệ L/B nằm trong khoảng 1,9-2,1

với xAl/SBA-15 và 2,04-2,33 với xAl-MCM-41 cho độ chọn lọc sản phẩm 5-HMF cao nhất (59,0% và 62,14%). Lượng tâm L+ B phù hợp cho độ chọn lọc 5-HMF cao giao động trong khoảng 70  $\mu\text{mol/g}$  – 100  $\mu\text{mol/g}$  xúc tác. Xúc tác có lượng tâm B+L cao hơn làm giảm độ chọn lọc 5-HMF.

Kết quả phân tích các sản phẩm phụ sau phản ứng cho thấy rằng, xúc tác có chứa nhiều tâm axit mạnh (S15Zr-MCM-41) trong quá trình chuyển hóa tạo ra nhiều sản phẩm phụ hơn so với xúc tác chứa nhiều tâm axit trung bình (30Al-MCM-41 và 2Al/SBA-15). Sản phẩm phụ của quá trình là: 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ ), 4-oxo-pentanoic axit ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ ) và 2-butyl- 1,3-Cyclopentaedione ( $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ ).

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Pham Tung Son, Le Ha Giang, Nguyen Ba Manh, Pham T Thu Trang, Le Thanh Son and Vu Anh Tuan (2018), "Catalytic conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) over  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{/SBA-15}$  solid acid catalyst", *Vietnam Journal of Chemistry* 56(4e1), pp.5-9.
2. Son Tung Pham, Manh B. Nguyen, Giang H. Le, Trang T. T. Pham, Trang T. T. Quan, Trinh Duy Nguyen, Thanh Le Son , and Tuan Anh Vu (2019), "Cellulose Conversion to 5 Hydroxymethyl Furfural (5-HMF) Using Al-Incorporated SBA-15 as Highly Efficient Catalyst", *Hindawi-Journal of Chemistry*, Article ID 5785621, 8 pages, <https://doi.org/10.1155/2019/5785621>.
3. Pham Tung Son, Le Ha Giang, Nguyen Ba Manh, Pham Thi Thu Trang, Vu Quang Loi, Le Thanh Son and Vu Anh Tuan (2020), "Catalytic conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) over nano  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{/MCM-41}$  Catalysts", *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology* 36(1), pp.71-78.
4. Son Tung Pham, Ba Manh Nguyen, Giang H Le, Andras Sapi, Imre Szenti, Zoltan Konya and Tuan A Vu (2020), "Role of Brønsted and Lewis acidic sites in sulfonated Zr-MCM-41 for the catalytic reaction of cellulose into 5-hydroxymethyl furfural", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* (SCI-E, IF 1,4 - accepted).
5. Son Tung Pham, Manh B. Nguyen, Giang H. Le, Trinh Duy Nguyen, Giang T.T Pham, Thanh Son Le and Tuan A. Vu (2020), "Influence of Brønsted and Lewis acid sites of Al-MCM-41 catalysts on cellulose conversion and 5-HMF selectivity", submitted to *Chemosphere*.